JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 124

1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet

---

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden

---

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 124

(Neue Folge)

Erstes Heft

(Dezember 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

H. Scheibler, H. Tewfik Topouzada u. H. Albrecht Schulze: Über die cis-trans-isomeren β-Mercaptocroton-säureester und den desmotropen Thio-acetessigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte (I. Mitteilung) 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.

Arnold Weißberger, Kurt Fasold und Herbert Bach: Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin 29

Zweites und drittes Heft

(Dezember 1929)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer Universität.

S. J. Kanewskaja: Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure 33

S. J. Kanewskaja: Zur Synthese des inaktiven Surinamins 48

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino und F. Schmid: Über gelbleuchtende Phosphore. (8. Mitteilung) 52

Seite

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig.

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter . . 55

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls . . . 63

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über die Prüfung der Blütenextrakte. (I. Mitteilung.) Mit 1 Figur 67

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen . . 80

Viertes, fünftes, sechstes und siebentes Heft

(Januar 1930)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer: Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenyl-methanderivaten. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. XI.) 81

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich und Karl Sipmann: Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe 127

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Helene Buchholz: Die inneren Komplexsalze des α-Benziloxims 133

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

S. Nametkin, A. Kitschkin und D. Kurssanoff: Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate 144

Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie in Wien.

Paul Fantl und Julius Fisch: Zur Kenntnis der „Methanoltrisulfosäure“ 159

Emil Fromm†, Paul Fantl und Julius Fisch: Guanidino–Äthylalkohol 163

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Bernd Eistert: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden 168

55 Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Karl Lorey: Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden . . 185

63 Mitteilung aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

67 Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. II. 191

80

Achtes, neuntes, zehntes, elftes und zwölftes Heft

(März 1930)

ft

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und F. Dersch: Über raumisomere Cyclohexanderivate 209

A. Heiduschka und C. Wiesemann: Über die Zusammensetzung des Mandelöls. Vergleich zwischen dem Mandelöl
81 und dem Aprikosenkernöl 240

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé u. Fr. Henke-Stark: Über Tetrazolabkömmlinge 260

127 Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch: Über die Kondensation von Aldehyden und
133 Ketonen mit Thiosemicarbaziden. 301

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaaldehyds 313

144 F. Mauthner: Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure. II. 319

Autorenregister 323

Sachregister 326

159 Formelregister 334

163

Mitteilung aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin

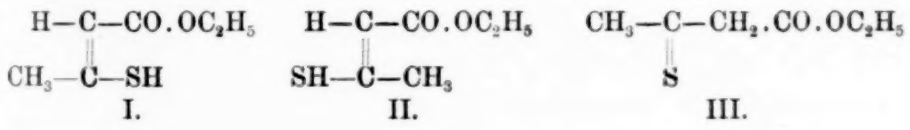
Über die cis-trans-isomeren β-Mercapto-crotonsäureester[1]) und den desmotropen Thioacetessigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte

(1. Mitteilung)

Von **H. Scheibler, H. Tewfik Topouzada** und **H. Albrecht Schulze**

(Eingegangen am 27. September 1929)

Bei der Darstellung von β-β′-Sulfid-dicrotonsäure-äthylester aus β-Chlor-crotonsäure-äthylester und Kaliumsulfid war die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet worden[2]), das mit alkoholischer Eisenchloridlösung unter Blaufärbung reagierte und beim Behandeln mit Kupferacetatlösung ein gelbes Kupfersalz lieferte. Es wurde damals schon vermutet, daß es sich um β-Mercapto-crotonsäure-äthylester handelte. Dieses Schwefelanalogon der Enolform des Acetessigesters kann in einer cis- (I) und einer trans-Form (II) auftreten, neben denen auch noch eine Thioketoform (III) möglich ist.



I. II. III.

[1]) Die Benennung ist in Übereinstimmung mit der in „Beilstein, Handbuch der Organ. Chem. (IV. Aufl.)" bevorzugten Bezeichnung der den Oxycarbonsäuren entsprechenden Schwefelverbindungen gewählt worden (vgl. z. B. Bd. III, S. 3 u. 306). — Thio-acetessigester ist nicht zu verwechseln mit „Thiacetessigester", wie Diacetonylsulfid-dicarbonsäure-diäthylester bisweilen bezeichnet worden ist.

[2]) H. Scheibler u. W. Bube, Ber. **38**, 1446 (1915).

Die Reaktionsbedingungen bei der Bildung aus β-Chlor-crotonsäure-äthylester und Natriumhydrosulfid sind nun eingehend untersucht worden. Am günstigsten erwies sich die Umsetzung von 1 Mol β-Chlor-crotonsäureester mit 3 Mol Natriumhydrosulfid in siedender alkoholischer Lösung.

Hierbei entstand unter Verwendung eines Gemisches von β-Chlor-iso- und n-crotonsäure-äthylester nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung, Extraktion mit Äther, Ausschütteln dieser Lösung mit Natronlauge und abermaligem Ansäuern ein rosa gefärbtes Öl, dessen Verhalten auf das Vorhandensein mehrerer stereoisomerer Modifikationen des Mercaptosäureesters schließen ließ.

Nach der gleichen Methode wurden auch die Mercaptosäureester aus den reinen isomeren Formen der β-Chlor-crotonsäurester dargestellt. Doch auch hier bildeten sich stets Gemische der verschiedenen isomeren Mercaptosäureester.

Die Befreiung der rohen Ester von beigemengten höhersiedenden Verunreinigungen, β,β'-Sulfid-di-crotonsäureestersowie Di- oder Polysulfiden, gelang zunächst durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum. Außerdem konnten die Mercaptosäureester auch durch Darstellung ihrer Bleisalze und deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff gereinigt werden. Während bei der Umsetzung des Chlor-crotonsäureestergemisches mit Natriumhydrosulfid die Bildung der beiden isomeren Formen des Mercaptosäure-äthylesters vorausgesehen werden konnte, lag hier die Vermutung nahe, daß mindestens eine der isomeren Modifikationen des Chlor-crotonsäure-äthylesters in Übereinstimmung mit früheren[1]) Beobachtungen unter Bildung einer einheitlichen Form des Mercaptosäureesters reagieren würde. Es hatte sich damals gezeigt, daß bei den Umsetzungen des β-Chlor-n-crotonsäureesters mit dem Natriumsalz des Benzylmercaptans eine einheitliche Form der Thioäther-carbonsäureester entsteht, während, ausgehend vom β-Chlor-iso-crotonsäureester, zwei isomere Formen zu erhalten waren. Es konnte also hier aus dem β-Chlor-n-crotonsäure-äthylester die Bildung des β-Mercapto-n-crotonsäureesters, frei von der isomeren Form, erwartet werden. Dies ist augenscheinlich nicht der

[1]) H. Scheibler u. I. Voss, Ber. 53, 380 (1920).

Fall; denn der erhaltene Mercaptosäureester zeigte einen inkonstanten Siedepunkt (75—99° unter 12 mm) stellte also ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen dar. Die gleiche Beobachtung, daß nämlich ein Gemisch isomerer Formen entstand, wurde auch gemacht, als der reine β-Chlor-iso-crotonsäureester mit Natriumhydrosulfid umgesetzt wurde.

Nach mehrfacher Destillation zeigte der Mercapto-crotonsäureäthylester den konstanten Siedepunkt von 77° unter 12 mm Druck. Das einmal destillierte Estergemisch vom Sdp. 77—99° gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit 1. Kaliumbicarbonat-, 2. Natriumcarbonat- und 3. Natriumhydroxyd-Lösungen und darauffolgendem Ansäuern dieser Lösungen verschieden siedende Mercaptosäureester und zwar:

1. Bicarbonatauszug: Sdp. 74—77° (12 mm) (etwa 5 %),
2. Sodaauszug: Sdp. 77—88° (12 mm) (etwa 75 „),
3. Natronlaugeauszug: Sdp. 73—77° (12 mm) (etwa 20 „),

Der mehrfach destillierte Ester vom Sdp. 77° erwies sich als unlöslich in Kaliumbicarbonat-, dagegen völlig löslich sowohl in Natriumhydroxyd- als auch in Natriumcarbonat-Lösung. Diesen konstanten Siedepunkt behält der Ester auch nach abermaliger Überführung in die Natriumverbindung und erneuter Abscheidung durch Mineralsäure bei. Auch enthält er dann keine in Bicarbonat löslichen Anteile mehr. Nur mehrfache Destillation vermag das inkonstant siedende Gemisch in den Ester vom Sdp. 77° überzuführen, nicht dagegen längeres Aufbewahren der Destillate, sowie Behandlung mit alkalischen Lösungen.

Es handelt sich wahrscheinlich bei dem Ester vom Sdp. 75 bis 99° unter 12 mm, um ein Gemisch der stereoisomeren Formen des Mercapto-crotonsäure-äthylesters, während in dem konstant siedenden Ester (77° unter 12 mm) eine einheitliche Form vorliegen dürfte.

Ferner spricht die rote Färbung, die schon beim Ansäuern der alkalischen Lösungen in geringem Maße auftritt und sich nach dem Destillieren noch verstärkt, um dann nach längerem Stehen wieder abzublassen, dafür, daß außerdem noch eine Thio-ketoform, also der Thio-acetessigester (III), vorkommt. Intensive Färbung ist eine charakteristische Eigen-

schaft der Thio-ketone.[1]) Besonders reich an der Thioketo-Form waren die aus Bicarbonat- und Sodalösung erhaltenen destillierten Ester, während der aus Natronlauge gewonnene Teil sehr rasch einen Rückgang der Färbung erkennen ließ. Eine Isolierung der Thio-ketoform war nicht möglich, da auch bei Verdünnung mit Lösungsmitteln, die beim Acetessigester die Wirkung haben, das Keton zu konservieren, die Behandlung mit geringen Mengen verdünnter alkalischer Lösungen eine vollkommene Enolisierung herbeiführt.

Um die bei dem Äthylester studierten Isomerieverhältnisse noch weiter zu klären, wurde auch der β-Mercapto-crotonsäure-methylester, ausgehend vom β-Chlor-iso-crotonsäuremethylester, gewonnen. Das Darstellungsverfahren war das gleiche, und man erhielt bei der ersten Destillation einen von 70—100° unter 12 mm siedenden, zunächst tiefrot gefärbten Ester, dessen Farbe bei längerem Stehen merklich verblaßte. Auch hier wurde nach mehrfacher Destillation ein konstanter Sdp. von 68—69° unter 12 mm beobachtet. Der nur einmal destillierte Ester ließ sich gleichfalls durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 1. Kaliumbicarbonat-, 2. Natriumcarbonat- und 3. Natriumhydroxyd-Lösung in drei Anteile mit folgenden Siedepunkten zerlegen:

1. Bicarbonatauszug: Sdp. 70—72° (12 mm) (etwa 6 %),
2. Sodaauszug: Sdp. 72—99° (12 mm) (etwa 74 „),
3. Natronlaugeauszug: Sdp. 70—73° (12 mm) (etwa 20 „),

Versuche, die β-Mercapto-crotonsäureester der vom Acetessigester bekannten Säure- und Ketonspaltung zu unterwerfen, ergaben folgende Resultate:

Verdünnte wäßrige oder alkoholische Natronlauge verseift den Mercaptosäureester im Gegensatz zum Acetessigester sehr langsam. Nach mehrtägigem Stehen wird beim Ansäuern neben wiedergewonnenem Mercaptosäureester eine geringe Menge von β-Mercapto-crotonsäure erhalten, die sehr unbeständig ist und bei geringer Erwärmung das durch seinen intensiven Geruch kenntliche Thio-aceton liefert.

Starkes Alkali spaltet beim Erwärmen Alkalisulfid ab;

---

[1]) Über den Nachweis von Thio-ketonen auf Grund ihrer Farbe vgl. A. Schönberg u. O. Schütz, Ann. Chem. 454, 47 (1927).

Chlorwasserstoff in Eisessiglösung führt schon nach mehrstündigem Stehen zur Bildung von Thioaceton.

Im Hinblick auf die vom Acetessigester bekannte verschiedene Substituierbarkeit bei den Umsetzungen mit Halogenalkyl- und Halogenacyl-Verbindungen, bei denen in der Mehrzahl der Fälle die C-Substitutionsprodukte und nur in untergeordnetem Maße die O-Isomeren, die Derivate des β-Oxycrotonsäureesters, entstehen, wurden auch die entsprechenden Umsetzungen beim β-Mercapto-crotonsäure-äthyl- und -methylester eingehend untersucht.

Von Halogenalkylverbindungen kamen Methyljodid, Benzylchlorid und Chloressigester zur Verwendung, und zwar entstanden mit den Natriumverbindungen der Mercaptosäureester hier überhaupt keine Derivate von Mercaptancharakter, sondern ausschließlich neutrale Thioäther-carbonsäureester, nämlich mit Methyljodid β-(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester, $CH_3.C(S.CH_3):CH.CO.OCH_3$, mit Benzylchlorid β-(Benzyl-mercapto)-crotonsäure-methylester, $CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5):CH.CO.OCH_3$ und mit Chloressigsäuremethylester β-(Carboxy-methyl-mercapto)-crotonsäure-di-methylester, $CH_3.C(S.CH_2.CO.OCH_3):CH.CO.OCH_3$.

In einem Falle wurde auch die Bildung zweier isomerer S-Substitutionsprodukte beobachtet, nämlich bei der Umsetzung von β-Mercapto-crotonsäure-äthylester (als Natriumverbindung) mit Chloressigsäureäthylester. Der erhaltene β-(Carboxy-methyl-mercapto)-crotonsäure-diäthylester, $CH_3–C(S–CH_2–CO.OC_2H_5):CH.CO.OC_2H_5$, lieferte bei der Verseifung zwei isomere Säuren vom Schmp. 160° und 203°.

Auch Halogenacylverbindungen wurden mit den Natriumverbindungen der β-Mercapto-crotonsäureester umgesetzt. Hier entstanden wieder ausschließlich S-Substitutionsprodukte und zwar mit Benzoylchlorid β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester, $CH_3–C(S–CO.C_6H_5):CH–CO.OC_2H_5$, mit Chlorameisensäure-äthylester, β-(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester, $CH_3–C(S–CO.OC_2H_5):CH–CO.OC_2H_5$, und mit Acetylchlorid β-(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester, $CH_3–C(S–CO.CH_3):CH.CO.OC_2H_5$. Gegen Wärme sind diese Derivate recht beständig, da sie die hohe Siedetemperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen; dagegen

scheinen sie besonders empfindlich gegenüber basisch reagierenden Substanzen zu sein. So wurde β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester durch die Einwirkung von Phenylhydrazin leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung gespalten, wobei als Reaktionsprodukt Benzoyl-phenylhydrazin entstand.

Schließlich wurde auch die Einwirkung von Diazomethan auf den freien β-Mercapto-crotonsäure-methylester untersucht. Gleichgültig, welche Esterfraktionen genommen wurden, es entstand in jedem Falle der einheitliche, krystallisierte β-(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester, der identisch war mit dem Reaktionsprodukte von Methyljodid auf die Natriumverbindung (s. o.).

Hier hat also während der Reaktion zum Teil eine Umlagerung der einen isomeren Form in die andere stattgefunden. Da in den anderen untersuchten Fällen ölige Reaktionsprodukte erhalten wurden, so ließ sich die Frage, ob diese einheitlich waren, nicht entscheiden.

Bei den Umsetzungen der β-Mercapto-crotonsäureester waren also ihre C-Substitutionsprodukte nicht zu erhalten. Ein solches, nämlich α-Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylester, $CH_3.C(SH):C(CH_2.C_6H_5)CO.OCH_3$, wurde auf folgendem Wege hergestellt: α-Benzyl-acetessigester ließ sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure umwandeln:

$$CH_3 . CO . CH(CH_2 . C_6H_5) . CO . OC_2H_5 \longrightarrow CH_3 . CCl : C(CH_2 . C_6H_5) . COOH$$

Der Methylester dieser Säure reagierte mit Natrium-hydrosulfid in methylalkoholischer Lösung unter Bildung des gesuchten α-Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylesters:

$$CH_3 . CCl : C(CH_2 . C_6H_5) . CO . OCH_3 + NaSH = NaCl + CH_3 . C(SH) : C(CH_2 . C_6H_5) . CO . OCH_3$$

Beim Versuch, diesen Ester zu destillieren, trat Zersetzung ein; doch ließ er sich über sein Bleisalz reinigen. Der aus dieser Verbindung sofort mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Ester ist farblos; mithin findet hierbei nicht die Bildung einer Thio-ketoform statt.

Bei der Umsetzung mit Diazomethan in ätherischer Lösung entstand der ölige α-Benzyl-β-methyl-mercapto-crotonsäure-methylester, $CH_3.C(S.CH_3):C(CH_2.C_6H_5)CO.OCH_3$.

Beschreibung der Versuche[1])

β-Mercapto-crotonsäure-äthylester (S., T.)

Eine Lösung von 42 g Natriumhydrosulfid, die aus 90 g Natriumsulfid und 750 ccm Alkohol durch sechsstündiges Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff erhalten worden war, versetzte man mit 36 g reinem β-Chlor-iso-crotonsäure-äthylester in einem Rundkolben, dessen zweifach durchbohrter Stopfen einen Rückflußkühler und ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Einleitungsrohr für Schwefelwasserstoff trug. Während der Umsetzung, die im siedenden Wasserbade vorgenommen wurde, leitete man gut getrockneten Schwefelwasserstoff ein, um die Oxydation des gebildeten Mercaptosäureesters zu unterbinden. Die Reaktion setzte nach etwa 5 Minuten unter reichlicher Kochsalzausscheidung ein und war nach einer halben Stunde beendet.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde zur Bindung des unverbrauchten Natriumhydrosulfids und des bei der Reaktion entstandenen Natriumhydroxyds eine Stunde trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, der Alkohol unter etwa 30 mm Druck bei 40° Badtemperatur verdampft (unter Durchleiten von Kohlendioxyd) und zu dem fast trockenen Rückstand etwa 200 ccm Wasser gegeben. Die so erhaltene milchig-weiß getrübte Lösung des Natriumsalzes des Mercaptosäureesters wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei schied sich der Ester in Form öliger Tropfen von orangeroter Farbe ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Zur Entfernung von beigemengtem β,β'-Sulfid-dicrotonsäureester wurde der Mercaptosäureester durch mehrmaliges Schütteln mit 2 prozent. wäßriger Kalilauge extrahiert. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde mit Äther gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mehrmals mit Äther extrahiert und die er-

[1]) Die mit T. bezeichneten Versuche sind von Topouzada, die mit S. bezeichneten von Schulze ausgeführt worden.

haltene rot gefärbte ätherische Lösung des freien Mercaptosäureesters mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers in einer Kohlendioxydatmosphäre wurde der Ester destilliert. Er zeigte einen inkonstanten Siedepunkt, und zwar ging er unter 12 mm Druck bei 75—99° über, wobei zwischen 77—84° die Hauptmenge des Mercaptosäureesters als tief rot gefärbtes Öl destillierte, das nach längerem Stehen eine hellrote Farbe annahm. Die Ausbeuten an rohem Mercaptosäureester schwanken zwischen 55 und 60% der Theorie. Der Mercaptosäureester wurde noch mehrmals der Vakuumdestillation unterworfen und zeigte nach ihrer fünfmaligen Wiederholung unter Entfernung geringer Mengen Nachlauf den konstanten Sdp. von 77° unter 18 mm Druck. Der fünfmal destillierte Ester wurde analysiert:

0,1468 g gaben 0,2645 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.
0,1551 g „ 0,2441 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2S$ (146,15):		Gefunden:
C	49,26	49,14 %
H	6,90	7,03 „
S	21,94	21,62 „

Refraktometrische Bestimmung: Es wurde ein Präparat verwendet, das nach der Destillation mehrere Wochen aufbewahrt worden war, trotzdem aber immer noch schwach rote Färbung aufwies.

$$d_4^{29,5} = 1{,}0747.$$

Bei 29,5° wurde gefunden: $n_D = 1{,}53749$. Hieraus ergibt sich $M_D = 42{,}50$, während sich für die reine Enolform der Wert 38,78 berechnen läßt.[1])

Die Reinigung des Mercaptosäureesters gelang außer durch mehrmalige Destillation, bei der ziemlich empfindliche Substanzverluste eintraten, da immer ein Teil der Substanz unter Bildung hochsiedender Produkte verharzte, auch durch Umsetzung des Esters mit Bleiacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung und Zersetzen des getrockneten Bleisalzes (s. u.) mit Schwefelwasserstoff unter abs. Äther in recht befriedigender Weise.

Die Ausbeuten schwankten zwischen 92—96% Bleisalz, wenn zuvor einmal destillierter, inkonstant siedender Ester

[1]) Über die Atomrefraktion des Schwefels vgl. Price u. Twiss, Soc. **101**, 1259 (1912).

verwendet wurde. Die Zersetzung der Bleisalze unter eisgekühltem Äther lieferte bis zu 80% der berechneten Menge an reinem Mercaptosäureester, der, sofort der Destillation unterworfen, bei 12 mm den Siedepunkt von 77—99° zeigte; nach längerem Stehen fand man den Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 75—85°.

Die Beobachtung, daß der Ester teilweise in Soda löslich war, führte unter Verwendung von wäßriger Bicarbonatlösung und konz. Sodalösung zu einer teilweisen Trennung des Gemisches. Es wurde wie folgt verfahren:

a) Der rohe Mercaptosäureester wurde in dem 10fachen Volumen Äther gelöst und die fast farblose Lösung so lange mit kalter konzentriert-wäßriger Kaliumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, als noch beim Ansäuern einer Probe der Bicarbonatlösung eine Trübung auftrat. Die gewonnene Lösung wurde einmal mit wenig Äther gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure unter Überschichten mit Äther kongosauer gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die rosa gefärbte, ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels einen schwach rot gefärbten Anteil des Mercaptosäureesters im Betrage von 5—5,5% der Ausgangsmenge, der im Vakuum unter 12 mm Druck bei 74—77° als rot gefärbtes Öl überging.

b) Die nach der Behandlung mit Bicarbonat verbleibende ätherische Lösung wurde mit viel kalter, konz. Natriumcarbonatlösung in gleicher Weise behandelt und gab nach dem Ansäuern und der Extraktion mit Äther einen rosa gefärbten Mercaptosäureester (etwa 70—75% der Ausgangsmenge), der unter 12 mm Druck bei 77—80° siedete. Er ging mit tiefroter Farbe über und ließ nach etwa 7 Stunden einen Farbumschlag in helles Rosa erkennen. Im Kolben verblieb ein höher siedender Rückstand, der mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine grüne Färbung gab.

0,1260 g gaben 0,2264 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.
0,1110 g „ 0,1682 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2S$ (146,15):		Gefunden:
C	49,26	49,00%
H	6,90	6,26 „
S	21,94	20,81 „

c) Die restliche ätherische, farblose Lösung des Esters wurde über Natriumsulfat getrocknet und gab nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen 23—25% betragenden Anteil, dessen Siedepunkt unter 12 mm bei 73—77° lag. Das Destillat war schwach rot gefärbt und wurde schon innerhalb 30 Min. fast farblos.

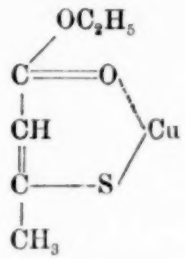
β-Mercapto-crotonsäureester wurde ferner durch Umsetzung von β-Chlor-n-crotonsäure-äthylester mit Natriumhydrosulfidlösung dargestellt. Die verwendete Natriumhydrosulfidlösung wurde abweichend von den beschriebenen Versuchen durch Auflösen von 6,99 g Natriummetall in 250 ccm absolutem Alkohol und Sättigen der erhaltenen Äthylatlösung mit trocknem Schwefelwasserstoff gewonnen. Die Reaktion wurde mit 15 g Ester vorgenommen und führte nach 20 Minuten langem Sieden zu einem Mercapto-säureester, der nach seinen Eigenschaften völlig übereinstimmte mit einem Präparat, das aus β-Chlor-iso-crotonsäure-äthylester dargestellt worden war. Es kann daher statt der reinen isomeren Formen der β-Chlorcrotonsäureester auch das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester erhaltene Gemisch zur Darstellung von β-Mercapto-crotonsäure-äthylester Verwendung finden.

Für den β-Mercapto-crotonsäure-äthylester sind folgende Salze charakteristisch:

1. Ferrisalz: Hierzu wurde eine sehr stark verdünnte alkoholische Lösung des Esters verwandt und ein Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung zugegeben. Bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid trat Entfärbung der anfänglich tiefblauen Lösung ein, wohl infolge von Oxydation des Mercaptosäureesters zum entsprechenden Disulfidester.

2. Kupfersalz: 1 g Mercaptosäureester in 5 ccm Äther wurde mit überschüssiger gesättigter Kupferacetatlösung mehrmals durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung nahm sofort eine intensiv braunrote Färbung an. Es handelte sich wahrscheinlich bei dieser Färbung um eine kolloidale Lösung des Kupfersalzes in Äther. Die braune Farbe der ätherischen Lösung wurde dann allmählich heller, bis schließlich die ganze ätherische Schicht zu einer rein hellgelb gefärbten, gelatinösen Masse erstarrte. Beim Schütteln ballte sich das Kupfersalz zu amorphen Flocken zusammen. Es wurde abgenutscht, mit

Äther und dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es löste sich in Chloroform und fiel aus dieser Lösung auf Zusatz von Äther wieder aus. Dieses Kupfersalz ist bereits aus dem Vorlaufe bei der Darstellung des β-, β'-Sulfid-dicrotonsäureesters isoliert worden.[1]) Wie festgestellt wurde, handelte es sich um die Cuproverbindung $[CH_3.C:(CH.CO.OC_2H_5).S]Cu$. Das Kupfersalz hat also die analoge Zusammensetzung wie die Kupferverbindungen, die Lovén bei gesättigten Mercaptocarbonsäuren beobachtet hat.[2]) Auch zeigt es dieselben Lösungsverhältnisse, d. h. es ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Chloroform unlöslich. Dies spricht dafür, daß es sich um ein inneres Metallkomplexsalz von folgender Formel handelt:



3. Bleisalz. Bei diesem Versuch muß man die Mercaptosäureester-Lösung zu der wäßrig alkoholischen Bleiacetatlösung hinzugeben, da sich sonst eine braune gelatinöse Masse ausscheidet. Es erwies sich als zweckmäßig, die Lösung des Mercaptosäureesters in Alkohol 10 prozentig, die des Bleiacetats in Wasser und Alkohol im Verhältnis 1 : 2 : 5 zu wählen. Der Niederschlag wurde dann abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet:

0,2077 g gaben 0,1300 g $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2S)_2Pb$:		Gefunden:
Pb	41,65	42,76 %

In trockenem Zustand ist dieses Salz sehr beständig; in Gegenwart von Wasser, d. h. wenn man es mit verdünntem Alkohol einen Tag lang stehen läßt, zersetzt es sich und färbt sich schwarz. Das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff

[1]) H. Scheibler u. Bube, Ber. **48**, 1446 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 110 (1886).

sowie durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und liefert den Mercaptosäureester zurück.

Mit Anilin reagiert der β-Mercaptocrotonsäure-äthylester schon in der Kälte unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, und es bildet sich wahrscheinlich β-Anilido-crotonsäureester, dieselbe Verbindung, die bei der Reaktion zwischen Acetessigester und Anilin bei Zimmertemperatur entsteht. Auch mit Phenylhydrazin reagiert der Ester schon in der Kälte unter Erwärmung und Schwefelwasserstoffabgabe.

β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-äthylester und β-(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester (T.)

$$CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)CH\ CO.OC_2H_5$$

0,31 g Natrium wurden in einem Rundkolben in 10 ccm Alkohol eingetragen und mit 2 g β-Mercapto-crotonsäure-äthylester, der in 10 ccm Alkohol gelöst war, versetzt. Zu der so dargestellten alkoholischen Lösung der Natriumverbindung wurde dann allmählich und unter Umschütteln eine Lösung von 1,7 g Benzylchlorid in 10 ccm Alkohol gegeben. Schon nach etwa 5 Minuten trat unter Abscheidung von Kochsalz Reaktion ein. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler gekocht, vom Kochsalz abfiltriert und dieses gründlich mit warmem Alkohol ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt unter 12 mm Druck lag bei 193°. Ausbeute: 2 g oder 62% der Theorie. Der so erhaltene Ester stellte ein farbloses, geruchloses Öl dar. Nach längerem Stehenlassen schieden sich aus demselben sechseckige Tafeln von β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-äthylester ab, während die Hauptmenge ölig blieb. Sie besteht im wesentlichen aus β-(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester. Der Schmelzpunkt der krystallisierten Verbindung wurde in Übereinstimmung mit früheren Angaben[1]) bei 64° gefunden.

---

[1]) H. Scheibler u. I. Voss, Ber. 53, 386 (1920).

Eine Schwefelbestimmung des Destillates war vor dem Auskrystallisieren des einen Isomeren ausgeführt worden:

0,1995 g gaben 0,1945 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2S$ (236,20):		Gefunden:
S	13,58	13,39 %

Bei einem zweiten Versuch bestand das Reaktionsprodukt fast nur aus dem krystallisierten β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäureester. Wahrscheinlich lagert sich die labilere Isoverbindung sehr leicht in die stabilere Form um.

β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)

$CH_3.C(S.CO.C_6H_5):CH.CO.OC_2H_5$

0,65 g Natrium in Form von Natriumpulver wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben mit absolutem Äther überschichtet, und dann mit einer Lösung von 4,1 g β-Mercaptocrotonsäure-äthylester in 20 ccm absolutem Äther allmählich versetzt. Es trat sofort stürmische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Man ließ 15 Stunden unter Verschluß mit einem Chlorcalciumrohr stehen. Da sich bald die Natriumkügelchen mit einer Schicht der Natriumverbindung bedeckt hatten, so erwies es sich als zweckmäßig, in den Kolben einige Glasperlen hineinzubringen und von Zeit zu Zeit zu schütteln. Nach vollständigem Umsatz wurde eine Lösung von 4 g Benzoylchlorid in 20 ccm absolutem Äther unter Umschütteln allmählich hinzugegeben. Bald trat Reaktion unter Abscheidung von Kochsalz ein, und der Geruch nach Benzoylchlorid war nun fast verschwunden. Es wurde dann noch eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, der Äther verdampft und schließlich das Öl unter 12 mm Druck destilliert. Als Vorlauf gingen einige Tropfen von unverbrauchtem Mercaptosäureester und Benzoylchlorid über. Das Öl destillierte bei 195—198° unter 12 mm Druck; Ausbeute 5,2 g.

0,1869 g gaben 0,4264 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.
0,2092 g „ 0,1935 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3S$ (250,18):		Gefunden:
C	62,35	62,22 %
H	5,64	5,71 „
S	12,82	12,70 „

Der β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäureester stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl dar, das fast geruchlos ist. Er zeigte keinerlei Neigung zum Krystallisieren und ist in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol.

Einwirkung vom Phenylhydrazin auf β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)

Zu einer Lösung von 1 g β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester in 5 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm Alkohol allmählich zugegeben. Schon in der Kälte trat Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Das Gemisch wurde dann so lange auf dem Wasserbad gekocht, bis die Gasentwicklung beendigt war (Prüfung mit Bleiacetatpapier). Nach dem Erkalten schieden sich reichlich Krystalle von Benzoylphenylhydrazin aus; sie wurden abgenutscht, mit wenig Alkohol gewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g.

β-(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)

$CH_3.C(S.CO.OC_2H_5):CH.CO.OC_2H_5$

Zunächst wurde Natrium-β-mercapto-crotonsäure-äthylester (aus 0,65 g Natrium und 4 g β-Mercapto-crotonsäureester) wie oben beschrieben, dargestellt. Zu der ätherischen Suspension gab man dann eine Lösung von 5 g Chlorameisensäure-äthylester (1,5 Mol auf 1 Mol Natriumsalz) allmählich und unter Umschütteln in der Kälte zu. Es trat sofort Reaktion unter Kochsalzabscheidung ein. Es wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, der Äther verdampft und schließlich der Ester unter 11 mm Druck destilliert. Er siedete von 148° bis 150° unter 11 mm Druck. Ausbeute 3,5 g.

0,1345 g gaben 0,2435 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.
0,2023 g „ 0,2174 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4S$ (218,18):		Gefunden:
C	49,50	49,38 %
H	6,47	6,70 „
S	14,70	14,76 „

β-(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)

$CH_3 . C(S.CO.CH_3) : CH . CO . OC_2H_5$

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 100 ccm Inhalt wurde zu 4,65 g Natrium-β-mercapto-crotonsäure-äthylester, der mit absolutem Äther überschichtet war, allmählich und unter Umschütteln 3,3 g Acetylchlorid (1,5 Mol auf 1 Mol Mercaptosäureester) gelöst, in 20 ccm absolutem Äther hinzugegeben. Es trat sofort Reaktion unter Abscheidung von Kochsalz ein. Dann wurde noch eine Stunde gekocht, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, der Äther verdampft und der Ester unter 12 mm Druck destilliert. Er siedete bei 132—133°, Ausbeute 4 g.

0,2590 g gaben 0,4865 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.
0,2195 g „ 0,2714 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{12}O_3S$ (188,17):		Gefunden:
C	51,02	51,23 %
H	6,43	6,50 „
S	17,04	16,98 „

S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure-di-äthylester (T.)

$CH_3 . C(S.CH_2 . CO . OC_2H_5) : CH . CO . OC_2H_5$

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 100 ccm Inhalt wurden 1,23 g Natrium in 30 ccm Alkohol aufgelöst. Nach dem Erkalten wurden 8 g Mercaptosäureester, in 30 ccm Alkohol gelöst, langsam zugegeben. Zu der so dargestellten alkoholischen Lösung von Natrium-β-mercapto-crotonsäure-äthylester wurden dann 10 g Chloressigester (1,5 Mol auf 1 Mol Mercaptosäureester) allmählich hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen worden war, erfolgte Reaktion unter starker Erwärmung. Es wurde so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte; dann wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt, mit Äther extrahiert und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann verdampft und der Ester unter 10 mm Druck destilliert. Siedepunkt 168—178°.

Nach der Destillation erstarrte das Öl zum Teil krystallinisch. Zur Vervollständigung wurde mit Eis und Kochsalz

gekühlt; dann wurden die Krystalle auf einen gekühlten Tonteller abgepreßt und schließlich aus wenig Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 45°. Ausbeute etwa 5 g.

0,1644 g gaben 0,3115 g CO_2 und 0,1046 g H_2O.
0,1186 g „ 0,1217 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4S$ (232,20):		Gefunden:
C	51,68	51,67 %
H	6,95	7,10 „
S	13,81	14,10 „

β-Chlor-iso-crotonsäure-methylester (S.)

Der Ester konnte sowohl durch direkte Veresterung der Chlor-iso-crotonsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, als auch durch Überführung der Säure in das Säurechlorid und Umsetzung mit Methylalkohol dargestellt werden. — Man kochte β-Chlor-iso-crotonsäure in 30 prozent. alkoholischer Lösung unter Zugabe von 10 % konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden unter Rückfluß. Der Siedepunkt lag unter Normaldruck bei 141°; Ausbeute 70 %.

β-Chlor-iso-crotonsäure-chlorid

Die freie Säure (1 Mol) wurde mit 1,5 Mol Thionylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß im Sieden erhalten, das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck abgesaugt und das Reaktionsprodukt unter Normaldruck mehrfach destilliert, um ein reines Präparat zu gewinnen. Man erhielt es so in Ausbeuten bis zu 90 % der Theorie; das Säurechlorid siedet bei 135—136° (760 mm), während Authenrieth 122° bis 140° angibt.[1])

Zu dem gut mit Eis gekühlten Säurechlorid ließ man unter Schütteln das doppelte Volumen absoluten Methylalkohol fließen, erwärmte nach Ablauf der ersten heftigen Reaktion während 4 Stunden auf 60° und goß das Reaktionsprodukt in viel Wasser. Man nahm nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat in Äther auf, schüttelte mit gepulvertem Chlorcalcium durch und trocknete über Natriumsulfat. Der Ester siedete unter Normaldruck bei 141—142°; Ausbeute 80 % der Theorie.

β-Mercapto-crotonsäure-methylester (S.)

Die Darstellung erfolgte in analoger Weise wie oben beim Äthylester angegeben wurde. Zur Umsetzung von 24 g β-Chlor-isocrotonsäureester verwandte man eine Natriumhydrosulfidlösung, die durch Auflösen von 60 g krystallisiertem Natrium-

[1]) Ber. **12**, 343 (1879); **29**, 1665 (1896).

sulfid ($Na_2S.9H_2O$) in 200 ccm absolutem Methylalkohol und Sättigen mit trockenem Schwefelwasserstoff erhalten worden war. Die Reaktionsdauer betrug $^1/_2$ Stunde. Der unter den üblichen Bedingungen erhaltene, über das Bleisalz gereinigte Mercaptosäureester stellte eine schwach rot gefärbte Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch dar, dessen Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 70—100° lag. Nach Abtrennung der höher siedenden Anteile durch mehrfache Destillation oder durch wiederholtes Reinigen über die Bleiverbindung, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, zeigte der Ester unter 12 mm Druck einen konstanten Siedepunkt von 68—69°. Die Ausbeuten an gereinigtem Ester betrugen 40—45% der Theorie.

Der schwach rot gefärbte Mercaptosäureester stimmt in seinen chemischen Eigenschaften im wesentlichen mit dem oben beschriebenen Äthylester überein. So bildet er mit Bleiacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung ein flockiges, gelbes Bleisalz, mit Quecksilberacetat ein gleichfalls amorphes weißes Quecksilbersalz und läßt in ätherischer Lösung beim Schütteln mit überschüssiger wäßriger Kupferacetatlösung das Kupfersalz als rotbraune Gallerte fallen, die nach längerem Stehen undeutlich krystallin wird und sich in Chloroform mit gelber Farbe löst. Die Analyse des Bleisalzes ergab, daß es sich um eine Plumboverbindung handelte. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Mercaptosäure-methylesters mit wäßriger Eisenchloridlösung erhält man, selbst in großer Verdünnung, eine intensive, blaue Färbung.

Der nach längerem Stehen nur schwach rot gefärbte Ester ging bei mehrmaliger Destillation als tiefrot gefärbtes Öl über, das selbst bei längerem Verweilen in einer Eis–Kochsalz-Mischung keine Neigung zur Krystallisation erkennen ließ, und dessen Färbung nach Ablauf von etwa 6—8 Stunden allmählich verschwand. Beim mehrfachen Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonat-, Soda- und Natriumhydroxydlösungen ließen sich nach dem Ansäuern drei Anteile des Mercaptosäureesters isolieren, deren Siedepunkte verschieden waren, was auf eine, wenn auch unvollkommene Trennung der im Estergemisch vorkommenden Isomeren schließen ließ.

Die tiefrote Farbe der frisch destillierten Fraktionen ging bei dem in Natronlauge löslichen Anteil wesentlich rascher

zurück als bei den unter gleichen Bedingungen aufbewahrten Bicarbonat- und Sodaextrakten. (Die Siedepunkte und relativen Mengen der einzelnen Anteile sind in der Einleitung angegeben.)

0,1011 g gaben 0,1689 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.
0,1301 g „ 0,2304 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_8O_2S$ (132,13):		Gefunden:
C	45,41	45,56 %
H	6,10	6,14 „
S	24,27	24,32 „

Refraktometrische Bestimmung: Es wurde ein Präparat verwandt, das nach der Destillation mehrere Wochen aufbewahrt worden war, trotzdem aber immer noch schwach rote Färbung aufwies.

$$d_4^{29,5} = 1,1124.$$

Bei 29,5° wurde gefunden: $n_D = 1,52217$. Hieraus ergibt sich $M_D = 36,24$, während sich für die reine Enolform der Wert 34,17 berechnen läßt.[1])

Das Bleisalz wurde gleichfalls analysiert:

0,2389 g gaben 0,1551 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4S_2Pb$ (469,45):		Gefunden:
Pb	44,14	44,35 %

Unterwarf man den Ester der Verseifung mit kalter 4 prozent. wäßriger oder alkoholischer Natronlauge, so zeigte die zuerst entstehende Natriumverbindung des Esters eine auffallend große Beständigkeit; erst nach tagelangem Stehen trat unvollständige Verseifung des Esters ein, die daran kenntlich war, daß bei der Destillation der vom Alkohol bzw. vom Wasser befreiten Reaktionsprodukte der Geruch des Thioacetons als Spaltprodukt der β-Mercapto-crotonsäure auftrat, während die Hauptmenge der Destillate unverändertes Ausgangsmaterial darstellte. Ließ man die alkoholische Lösung der bei der Verseifung gewonnenen Produkte nach Ansäuern mit Essigsäure in wäßrig-alkoholische Bleiacetatlösung einlaufen, so schied sich eine hellgelbe Bleiverbindung ab, die wahrscheinlich ein Gemenge von Bleisalzen der Säure mit denen des Esters darstellte. Beim Zersetzen der Bleiverbindungen unter Äther mit

[1]) Price u. Twiss, a. a. O.

Schwefelwasserstoff trat der Geruch des Thioacetons auf. Die freie β-Mercapto-crotonsäure scheint also wenig beständig zu sein.

β-(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (S.)

$CH_3.C(S.CH_3):CH.CO.OCH_3$

Der Ester ließ sich sowohl durch Umsetzung des Natriummercapto-methylesters mit Methyljodid als auch durch Umsetzung des freien Mercapto-säureesters mit Diazomethan darstellen.

a) Umsetzung mit Methyljodid: 5 g Ester wurden in 15 ccm Äther gelöst und langsam unter Schütteln und Kühlung zu 0,87 g gepulvertem Natriummetall gegeben, welches in Äther suspendiert war. Nach Ablauf der anfänglich heftigen Reaktion ließ man ohne Kühlung über Nacht stehen, unter sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit und Luft. Die Umsetzung mit 5,38 g Methyljodid erfolgte durch Zugabe in der Kälte beim 15 stündigen Stehenlassen. Dann wurde vom abgeschiedenen Kochsalz und unveränderten Natrium-β-mercapto-crotonsäuremethylester abfiltriert und das Filtrat nach mehrmaligem Waschen mit wenig Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Durch freiwilliges Verdunsten des Äthers im Vakuum erhielt man den Ester in prächtig ausgebildeten, breiten Nadeln, die aus wenig Petroläther umkrystallisiert wurden und den Schmelzpunkt 58° zeigten. Der gewonnene Ester löste sich in Äther, Ligroin und Alkohol; behielt selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren einen charakteristischen, unangenehmen Geruch und krystallisierte aus Alkohol in großen quadratischen Blättchen. Im Vakuum siedete er unzersetzt bei 117° unter 12 mm Druck.

b) Umsetzung mit Diazomethan. 0,96 g Mercaptosäure-methylester wurden zu einer ätherischen Diazomethanlösung (aus 1,67 g Nitrosomethyl-urethan) gegeben, wobei unter starker Erwärmung stürmische Entwicklung von Stickstoff eintrat. Der Ansatz wurde 24 Stunden sich selbst überlassen und nach eingetretener Entfärbung vom Lösungsmittel befreit. Der in nadelförmigen Krystallen erhaltene Ester wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit dem unter a) gewonnenen Ester 58°.

0,1513 g gaben 0,2720 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.
0,1193 g „ 0,1894 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2S$ (146,15):		Gefunden:
C	49,31	49,03 %
H	6,90	6,96 „
S	21,94	21,80 „

β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-methylester (S.)

$CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5):CH.CO.OCH_3$

Als die Natriumverbindung des Mercapto-säureesters mit Benzylchlorid in ätherischer Suspension umgesetzt wurde, erhielt man das Reaktionsprodukt nur in 37prozent. Ausbeute. Besser waren die Resultate bei Verwendung einer alkoholischen Lösung. Man löste 0,35 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol und versetzt mit einer Lösung von 2 g Mercapto-säureester in 10 ccm Methylalkohol. Die eisgekühlte Lösung trübte sich auf Zusatz von 2,86 g Benzylchlorid sofort unter Abscheidung von Natriumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck wurde in Äther aufgenommen, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Benzylchlorids hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 185° siedete. Das Destillat erstarrte spontan zu farblosen Blättchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als bisher angegeben, gefunden[1]), nämlich bei 73°. Die Ausbeute betrug 78,2 %.

S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure-di-methylester (S.),

$CH_3.C(S.CH_2.CO.OCH_3):CH.CO.OCH_3$

Die Umsetzung der Natriumverbindung des Mercapto-crotonsäure-methylesters mit Chloressigsäureäthylester ergab auch hier in alkoholischer Lösung bessere Ausbeuten als in ätherischer Suspension.

Demnach löste man 1,2 g Natrium unter Kühlung in 30 ccm absolutem Methylalkohol, fügte 7 g in 30 ccm Methylalkohol gelösten Ester hinzu und versetzte tropfenweise unter

[1]) Ber. **53**, 383 (1920).

starkem Schütteln mit einer Lösung von 8,5 g Chloressigsäure-methylester in 10 ccm Alkohol. Die Reaktion setzte spontan unter Kochsalzabscheidung ein und wurde durch zweistündiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt. Nach dem Abfiltrieren vom Kochsalz wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, dann der in Äther aufgenommene Ester zur Entfernung von nicht umgesetztem Mercapto-säureester mehrmals mit Wasser und $^1/_2$ prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat oder Chlorcalcium getrocknet. Aus den alkalischen Waschwässern ließen sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Extraktion mit Äther 1,8 g reiner β-Mercapto-crotonsäure-methylester zurückgewinnen. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein fast farbloses Öl, das im Vakuum unzersetzt destillierbar war und unter 15 mm den Sdp. 160—170° zeigte. Die durch Umsetzung in ätherischer Suspension gewonnene Menge (34%) siedete unter 13 mm Druck bei 172—175° (Hauptfraktion). Die Ausbeute betrug unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials 7 g oder 90,6% der Theorie.

Der Ester ist ein farbloses, dickflüssiges Öl von charakteristischem, nicht unangenehmem, schwachem Geruch; er zeigte auch nach langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

0,1778 g gaben 0,3054 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.
0,1290 g „ 0,1488 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_{12}O_4S$ (204,17):		Gefunden:
C	47,02	46,85 %
H	5,93	5,92 „
S	15,71	15,84 „

S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure, $CH_3 . C(S . CH_2 . COOH) : CH . COOH$

a) Durch Verseifung des Di-methylesters gewonnen (S.)

7,9 g Ester wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd gelöst in 14 ccm Wasser und 21 g Methylalkohol versetzt und einen Tag stehen gelassen. Bei der Zugabe der Kalilauge zum Ester schied sich schon nach 2 Minuten eine beträchtliche Menge des Kaliumsalzes der Säure in schönen quadratischen, farblosen Blättchen aus, die nach 24 Stunden abgenutscht wurden.

Das gelb gefärbte Filtrat wurde im Vakuum so weit wie möglich vom Alkohol befreit, und das nun auskrystallisierende Kaliumsalz abfiltriert. Beim Ansäuern des in wenig Wasser gelösten Kaliumsalzes mit 25 prozent. Salzsäure fiel die Säure in schwach gelb gefärbten, verfilzten Krystallnadeln aus, die nach dem Abnutschen durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig 90 prozent. Äthylalkohol rein erhalten wurden. Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt; je nach der Dauer des Erwärmens zersetzt sie sich bei 199—203°. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren 2,6 g oder 38,4% der Theorie. Die Säure ist in Äther schwer, in Benzol, Ligroin, Petroläther und Chloroform praktisch nicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der in viel heißem Wasser hergestellten Lösung in Nadeln.

0,1229 g gaben 0,1836 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1144 g „ 0,1519 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_8O_4S$ (176,13):		Gefunden:
C	40,88	40,74%
H	4,58	4,73 „
S	18,21	18,24 „

b) Durch Verseifung des Diäthylesters gewonnen (S. u. T.)

3,57 g Natrium wurden unter Kühlung in 124 ccm abs. Methylalkohol eingetragen und zu der gewonnenen Methylatlösung 3 ccm Wasser gegeben, so daß eine 5 prozent. methylalkoholische Natronlauge erhalten wurde. Zu dieser Lösung gab man 18 g Diäthylester (s. o.) unter Schütteln hinzu, worauf die ganze Menge unter Abscheidung eines gelblich gefärbten krystallisierten Natriumsalzes erstarrte. Wahrscheinlich handelt es sich um das Natriumsalz der Estersäure; denn nach dem Zersetzen einer Probe mit Mineralsäure fiel eine ölige, nicht krystallisierende, gelb gefärbte Substanz aus. Nach 24 Stdn. wurde das Natriumsalz scharf abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 18 g.

Da die Zersetzung des Natriumsalzes nur eine ölige Säure lieferte, wurde die Verseifung mit der berechneten Menge 10 prozent. wäßriger Kalilauge durch 12 stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur beendet. Nun fiel beim Ansäuern der eisgekühlten Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine

sofort krystallisierende, schwefelgelbe Substanz aus, die nach dem Abnutschen und mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Alkohol nur noch schwach gelb gefärbt war und unter Zersetzung bei 160—161° schmolz. Beim freiwilligen Verdunsten der absolut-alkoholischen Lösung kam die Säure in zwei Krystallformen heraus, die für die stereoisomeren Formen der Säure charakteristisch sind: Kleine Würfel vom Schmp. 160—161° und prächtig ausgebildete, fächerförmig angeordnete lange Nadeln; letztere haben den gleichen Schmelzpunkt wie die bei der Verseifung des Dimethylesters erhaltene Säure, nämlich 199—203° (s. o.).

Die niedrig schmelzende isomere Form wurde gleichfalls analysiert:

0,1520 g gaben 0,2009 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_8O_4S$ (176,13):		Gefunden:
S	18,21	18,15 %

α-Benzyl-acetessigester[1]) (S.)

Man stellte Natriumäthylat aus 23 g Natriumpulver und 110 g abs. Alkohol unter 900 ccm Benzol durch Stehen über Nacht her, fügte portionsweise 130 g Acetessigester hinzu und erwärmte im Ölbad unter Rückfluß und Zugabe von wenig Alkohol so lange, bis eben Lösung eingetreten war; dann fügte man 180 g Benzylchlorid hinzu und kochte 7 Stunden. Nach dem Abdestillieren des Benzols unter Zwischenschalten einer Kolonne wurde unter 14 mm Druck bis 150° ein Vorlauf abdestilliert, dann die von 150—165° übergehenden Anteile getrennt aufgefangen. Durch nochmalige Rektifikation wurde α-Benzylacetessigester als farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 157—158° unter 14 mm oder 164° unter 18 mm Druck erhalten.

α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure (n- und iso-Form (S.)

Die Darstellung der Säure gelang durch Verseifen des α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure-chlorids, das bei energischer Behandlung von α-Benzyl-acetessigester mit Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

220 g α-Benzyl-acetessigester wurden in einem geräumigen Kolben in 600 ccm gut getrocknetem Benzol gelöst und innerhalb $^1/_2$ Stunde mit 480 g gepulvertem Phosphorpentachlorid

[1]) Vgl. Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. **204**, 180 (1880).

in Portionen von etwa 50 g versetzt, wobei unter starker Chlorwasserstoffentwicklung mäßige Erwärmung eintrat. Nun wurde unter kräftigem Rühren mit einer Turbine 6 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten und der Kolbeninhalt nach dem Stehen über Nacht in zerstoßenes Eis eingetragen und gut durchgemischt. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die Benzollösung von der wäßrigen Schicht getrennt, diese noch mehrmals in der Wärme mit Benzol extrahiert und die vereinigten Extrakte mit der Hauptmenge der benzolischen Lösung in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, worauf unter häufigem Durchschütteln die Verseifung in etwa 8 Stunden beendet war. Nach dem Ablassen der Salzsäure wurde die Benzollösung mit kleinen Mengen konz. Sodalösung erschöpfend extrahiert, die wäßrig-alkalische Flüssigkeit durch einmaliges Schütteln mit Äther von mitgerissenen Verunreinigungen befreit und mit verdünnter Schwefelsäure kongosauer gemacht. α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure fällt als hellbraun gefärbtes Öl aus, das nach dem Absitzen von der wäßrigen Lösung getrennt, in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man das Gemisch der isomeren Säuren als dunkelbraunes, zähflüssiges Öl; aus diesem schieden sich nach eintägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd feine Nadeln aus. Die Ausbeute betrug bestenfalls 44 % der Theorie.

Eine Trennung der isomeren Formen durch Umkrystallisieren der Kalium- oder Natriumsalze der Säuren aus Alkohol gelang nicht. Rein erhielt man eine der beiden Formen beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Beim Abkühlen fielen feine, farblose Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 103° schmolzen und sodaalkalische Permanganatlösung sofort entfärbten.

0,1325 g gaben 0,3047 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1260 g „ 0,0853 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2Cl$ (210,55):		Gefunden:
C	62,69	62,72 %
H	5,27	5,29 „
Cl	16,84	16,75 „

α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure-methylester (S.)

Die besten Ausbeuten wurden bei der Veresterung mit 7,5—10% konz. Schwefelsäure enthaltendem Methylalkohol erhalten. Nach 6 stündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Hälfte des Methylalkohols bei 35° im Vakuum vorsichtig abgesaugt, das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und in viel Eiswasser gegossen, worauf mehrfach mit Äther extrahiert wurde. Bei der Destillation unter 12 mm Druck wurden zwei Fraktionen erhalten, deren Siedepunkte bei 120—140° bzw. 140—155° lagen. Die Ausbeute betrug bis zu 40% der Theorie. — Das Gemisch der beiden isomeren Ester wurde analysiert:

0,1664 g gaben 0,1063 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2Cl$ (224,56):		Gefunden:
Cl	15,79	15,80%

α-Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylester (S.)

$CH_3 . C(SH) : C(CH_2 . C_6H_5)CO . OCH_3$

In 90 ccm abs. Methylalkohol wurden 3,4 g Natrium eingetragen und in die erkaltete Lösung 3—4 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die so erhaltene farblose, methylalkoholische Natriumhydrosulfidlösung wurde mit 11 g α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure-methylester (Gemisch der Isomeren) in der Kälte versetzt und die Reaktion im Schwefelwasserstoffstrom durch $1^1/_2$ stündiges Kochen zu Ende geführt. Die Abscheidung von Natriumchlorid begann erst nach etwa 20 Minuten und blieb auch nach längerem Kochen unvollständig. Die Isolierung des α-Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylesters wurde wie beim nichtsubstituierten Ester durch Überführung in das Natriumsalz bewirkt. Beim Ansäuern hinterblieb ein dunkelbraun gefärbtes Öl von höchst widerwärtigem Geruch (Ausbeute 20—30%).

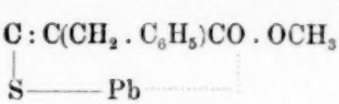
Bei dem Versuch, dieses Öl zu destillieren, trat unter 12 mm Druck bei etwa 70° völlige Zersetzung unter Entwicklung von gelben Dämpfen ein. Die Reindarstellung des Mercaptosäureesters gelang nur unter Ausschluß der Destillation durch Überführung in Metallsalze und deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff; die günstigsten Resultate wurden mit dem Bleisalz

erhalten. Es war zweckmäßig, den rohen Mercapto-säureester langsam in 5 prozent. methylalkoholischer Lösung zu der aus Alkohol, Wasser und Bleiacetat im Verhältnis 10:2:1 dargestellten Lösung tropfenweise unter starkem Schütteln zuzugeben und den oxydierenden Einfluß der Luft durch Überleiten von Kohlendioxyd nach Möglichkeit auszuschließen. Das ausfallende gelbe Bleisalz wurde rasch abgenutscht, mehrmals mit verdünntem Alkohol gewaschen und zur Entfernung des anhaftenden Wassers je einmal mit absol. Alkohol und Äther durchfeuchtet. Vielfach trat hierbei eine Verfärbung des Salzes unter teilweiser Verharzung ein. Das scharf abgesaugte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Bleisalz wurde fein gepulvert, in der 10 fachen Menge absol. Äther suspendiert und durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in etwa 3 Stunden zersetzt; nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids und Verjagen des Äthers in einer Kohlendioxydatmosphäre wurde der Mercapto-säureester annähernd rein gewonnen.

α-Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylester stellt ein schwach braun gefärbtes, dickes Öl von unangenehmem Geruch dar, das gegen oxydierende Substanzen außerordentlich empfindlich ist, z. B. schon mit Luftsauerstoff unter Abscheidung von Schwefel, Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Verharzungsprodukten reagiert; seine alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von einem Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung eine beständige blaugrüne Färbung, die durch weiteren Zusatz von Eisenchloridlösung unter Entfärbung zerstört wird. Mit Kupferacetatlösung reagiert der Mercapto-säureester unter Verharzung; mit Quecksilberacetat liefert er ein weiß gefärbtes Salz, das beim Stehen an der Luft rasch unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Bei der Reinigung des Mercapto-säureesters über das Bleisalz (s. o.) erhält man dieses in Ausbeuten bis zu 41% der Theorie als rein gelbe, amorphe Flocken, die sich mit orangeroter Farbe in Chloroform lösen, sich daraus aber auf Zusatz von viel Äther nicht ganz unverändert abscheiden lassen. Selbst das trockene Salz ist gegen Luftsauerstoff recht empfindlich und zersetzt sich bald unter Verharzung und Braunfärbung. Aus ganz reinem Bleisalz lassen sich durch rasche Zersetzung mit Schwefelwasserstoff etwa 90% der theoretisch möglichen Menge an Mercapto-säureester gewinnen.

Zur Analyse wurde ein Bleisalz verwendet, das durch mehrfaches Zersetzen des anfänglich gewonnenen Salzes mit Schwefelwasserstoff und erneutes Umsetzen des Esters mit Bleiacetatlösung gewonnen war. Der nicht ganz konstante Bleigehalt gibt auf ein Bleisalz von der Zusammensetzung

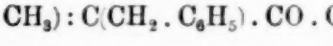


stimmende Werte.

0,1952 g gaben 0,1353 g $PbSO_4$.
0,1419 g „ 0,0990 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2SPb$ (428,37):		Gefunden:	
Pb	48,37	47,35	47,66 %

α-Benzyl-β-(methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (S.),



Bei der Darstellung von Derivaten wurde der großen Empfindlichkeit des Esters wegen ausschließlich von der Bleiverbindung ausgegangen, die vor dem Versuch in Äther suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das entstandene Bleisulfid wurde abfiltriert und die ätherische Lösung des freien Mercapto-säureesters unter Einleiten eines mäßigen Stromes von Kohlendioxyd unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

1,5 g Ester wurden mit Diazomethan in geringem Überschuß in absolut-ätherischer Lösung versetzt; die Reaktion begann rasch unter Stickstoffentbindung und war nach dem Stehen über Nacht beendet. Die ätherische Lösung wurde nun mit einer kleinen Menge $^1/_2$ prozent. Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, ölige Substanz von unangenehmem Geruch, die auch nach längerem Trocknen über Phosphorpentoxyd keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Bei der Destillation im Vakuum ging die Substanz unter 12 mm Druck bei 140—160° als gelbes Öl über, wobei teilweise Zersetzung eintrat. Das Destillat wurde zur Reinigung in Äther aufgenommen, mehrmals mit

verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocken und Verjagen des Lösungsmittels erneut destilliert: Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 145—153°. Ausbeute 0,5 g. Es tritt auch hierbei wieder geringe Zersetzung ein; da kein besseres Reinigungsverfahren gefunden wurde, mußte der Körper in dieser Form analysiert werden.

0,1057 g gaben 0,2541 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2S$ (236,20):		Gefunden:
C	66,04	65,56 %
H	6,83	6,80 „

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig

Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin

Von **Arnold Weißberger, Kurt Fasold** und **Herbert Bach**

(Eingegangen am 4. Oktober 1929)

Schwierigkeiten, die sich beim Ersatz von Halogenatomen durch die Aminogruppe nach den bekannten Methoden ergeben und die bequeme Zugänglichkeit des Hydroxylamins nach den Angaben von H. Lecher und J. Hofmann[1]) waren der Anlaß zu Versuchen, die Reaktion

$$RMgX + HONH_2 \longrightarrow RNH_2 + Mg(OH)X$$

zu realisieren, um jene Umsetzung auf dem Wege über die Grignardverbindungen vorzunehmen.

Zur Darstellung des Hydroxylamins verwendeten wir statt der von Lecher und Hofmann angegebenen Apparatur eine mit zwei Tropftrichtern und einem Rührer mit Quecksilberverschluß[2]) versehene Pulverflasche. Die freie Base wurde aus der alkoholischen Lösung nach Kühlung durch Eis–Kochsalz mit Äther–Kohlensäure ausgefroren, wodurch die Ausbeute um etwa 15 % steigt. Die Darstellung der Grignardlösungen geschah in einem Kolben, der mit einem Rührer mit Quecksilberverschluß, einem Kühler und einem Hahntrichter mit weiter Bohrung ausgestattet war, durch den das Hydroxylamin nach beendeter Bildung des Phenylmagnesiumbromids zugegeben wurde.

Da das Hydroxylamin mit der Grignardverbindung auch anders als nach der obigen Gleichung, z. B. im Sinne der Formulierung:

$$2\,RMgBr + ONH_3\,^3) \longrightarrow R{-}R + Br_2OMg_2 + NH_3$$

---

[1]) Ber. **55**, 912 (1922).

[2]) Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chem. I, 376 (1921).

[3]) Vgl. F. Haber, Ber. **29**, 2444 (1896).

reagieren konnte, wurden die Reaktionsprodukte der unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche quantitativ ermittelt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert. Sie enthielt neben Brombenzol Benzol und Diphenyl. In der Natronlauge wurde Phenol titrimetrisch als Tribromphenol bestimmt. Die wäßrige Lösung wurde alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destilliert, übergehendes Anilin und Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, die erhaltene salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft, wieder alkalisch gemacht und Anilin und Ammoniak in vorgelegte Salzsäure übergetrieben, deren Rücktitration mit Natronlauge und Tropäolin OO als Indikator die Summe von Anilin und Ammoniak ergab.

Die ausreichende Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode erweisen die folgenden Versuche:

0,5064 bzw. 0,5078 g Anilin wurden in 15 ccm 2,026 n-Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure mit Natronlauge und Tropäolin OO zurücktitriert.

Verbraucht wurden 23,0 bzw. 22,95 ccm 1,097 n-Natronlauge, ber. 22,76 bzw. 22,74 ccm.

1,2 g Anilinchlorhydrat wurden in 20 ccm 0,1 n-Salzsäure gelöst. Die Rücktitration mit 0,1 n-Natriumcarbonat und dem gleichen Indikator verbrauchte 19,80 ccm (ber. 20,0 ccm).

Zusätze von Ammonchlorid sind ohne Einfluß auf diese Ergebnisse.

Der Gehalt an Anilin wurde durch Titration mit n/1-Natriumnitrit unter Eiskühlung und Prüfung mit Jodkali-Stärkepapier festgestellt.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder. Die angegebenen Zeiten und Temperaturen beziehen sich auf die Reaktionsgemische nach Zugabe des Hydroxylamins.

Angewandt: 63 g Brombenzol (1 Mol), 8 g Magnesium, 140 ccm Äther, 11,5 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol).

Versuchsdauer 30 Min. bei 0°, 15 Min. bei Raumtemperatur

Diphenyl	4,15 g	d. sind	13,42 %		
Phenol	1,78 g	„ „	4,71 „	ber. auf	
Brombenzol	15,65 g	„ „	24,84 „	Brombenzol	
Anilin	1,45 g	„ „	3,98 „		4,48 % ber. a. Hydr-
Ammoniak	1,79 g	„ „			30,19 „ oxylamin

Angewandt: 100 g Brombenzol ($3^1/_2$ Mol), 12 g Magnesium, 180 ccm Äther, 5,9 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol).

Versuchsdauer: 45 Min. bei 0°, 15 Min. bei Raumtemperatur

Diphenyl	6,78 g	d. sind	13,81 %	ber. auf Brombenzol	
Phenol	2,03 g	„ „	3,39 „		
Brombenzol	16,74 g	„ „	16,74 „		
Anilin	1,12 g	„ „	1,89 „		6,74 % ber. a. Hydroxylamin
Ammoniak	0,73 g	„ „			24,0 „

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs bei der Reaktion auszuschalten, wurden die folgenden Versuche im Stickstoffstrom durchgeführt:

Angewandt: 100 g Brombenzol ($3^1/_2$ Mol), 12 g Magnesium, 180 ccm Äther, 7,5 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 30 Min. bei 0°

Benzol	23,42 g	d. sind	47,09 %	ber. auf Brombenzol	
Diphenyl	5,92 g	„ „	12,06 „		
Brombenzol	20,88 g	„ „	20,88 „		
Phenol	1,02 g	„ „	1,76 „		
Anilin	1,24 g	„ „	2,09 „		5,87 % ber. a. Hydroxylamin
Ammoniak	0,291 g	„ „			7,53 „

Angewandt: 100 g Brombenzol ($3^1/_2$ Mol), 15 g Magnesium, 180 cm Äther, 6 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 1 Stunde bei 0°, 1 Stunde bei Raumtemperatur

Benzol	33,28 g	d. sind	66,93 %	ber. auf Brombenzol	
Diphenyl	7,50 g	„ „	15,28 „		
Brombenzol	1,98 g	„ „	1,98 „		
Phenol	1,32 g	„ „	2,20 „		
Anilin	1,44 g	„ „	2,43 „		8,52 % ber. a. Hydroxylamin
Ammoniak	0,69 g	„ „			22,31 „

Auch hierdurch wurde die Ausbeute an Anilin nicht verbessert. An ihrer Geringfügigkeit (maximal 8,5 % des angewandten Hydroxylamins) sind Nebenreaktionen der Base mit dem Phenylmagnesiumbromid nicht schuld, denn Benzol, Diphenyl und Phenol werden, wie der folgende Versuch zeigt, auch ohne Hydroxylaminzusatz in gleichem Maße gebildet. Die Entstehung von Phenol bei den im Stickstoffstrom durchgeführten Versuchen dürfte auf die Autoxydation der Grignardlösungen beim Ausgießen auf Eis, das an der Luft erfolgte, zurückzuführen sein.

Angewandt: 100 g Brombenzol, 15 g Magnesium, 180 ccm Äther.
Versuchsdauer: 1 Stunde bei 0°

Benzol	35,78 g	71,96 %
Diphenyl	6,02 g	12,26 „
Brombenzol	4,69 g	4,69 „
Phenol	0,63 g	1,05 „

Auch durch eine größere Reaktionsdauer war keine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen.

Angewandt: 100 g Brombenzol ($3^1/_2$ Mol), 15 g Magnesium, 180 ccm Äther, 7,5 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 3 Stunden bei 0°, 1 Stunde bei Raumtemperatur

Anilin . . 1,29 g d. sind 2,18 % ber. a. Brombenzol, 6,11 % } ber. a. Hydroxylamin
Ammoniak 0,492 g „ „ 12,72 „ }

Die Versuche haben gezeigt, daß der Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe mit Hydroxylamin auf dem beschriebenen Wege möglich ist, die Ausbeuten an Anilin aber sehr schlecht sind. Auch bei Anwendung von Hydroxylamin im Überschuß wurde keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erzielt. Wir haben deshalb und weil die Umsetzung von Grignardverbindungen mit Monochloramin zu besseren Ergebnissen führt[1]), von weiteren Versuchen abgesehen.

[1]) H. Coleman u. C. R. Hauser, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 1193 (1928).